

## 粘土物質を用いた NO<sub>x</sub> の吸着処理 (3)

国土館大学 学生会員 ○佐野健志  
 国土館大学 非会員 岡田 繁  
 国土館大学 非会員 鎌本 喜代美

### 1. 研究目的

窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>) とは、窒素元素を含んだ物質などが高温で燃焼したときに、空気中の窒素あるいは酸素と結合して発生する一酸化窒素 (NO) と二酸化炭素 (NO<sub>2</sub>) などのことを云う。特に二酸化窒素は、高濃度で人の呼吸器に悪影響を与えるので、我が国では二酸化窒素に関する環境基準を設けて、排出量を少なくする努力を行っている。発生源は、工場、火力発電所など非常に多様である。東京、大阪などの都市部では、自動車から排出される窒素酸化物の量が特に多く、全体の半分以上を占めている。また、窒素酸化物は、酸性雨・霧の原因にもなっている。このように自動車の排気ガスから排出されるNO<sub>x</sub>は地球規模での環境悪化で動植物に悪影響を及ぼし環境問題となっている。そのような背景から、近年、NO<sub>x</sub>の低減化法として、大気中に拡散したNO<sub>x</sub>はTiO<sub>2</sub>やAg/BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub><sup>1)</sup>の光触媒や合成酸化物 (LiFeO<sub>2</sub>)<sup>2)</sup>を用いて吸着除去する研究が行われている。しかし、それらの方法は、エネルギーコストの面で有効的な手段とは言い難い。そこで、著者らは環境にやさしい天然物を用いたNO<sub>x</sub>吸着の研究を行うことにした。

一般に粘土物質は、適量の水を含んでいる場合に塑性と可塑性を示す微粒の天然物で、自然界に多く存在するが、その大部分が結晶であり、岩石の中の雲母などと基本的には同じような層状構造を持った含水ケイ酸塩鉱物が主体となっている。粘土物質はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>・nH<sub>2</sub>Oの化学組成を有する組成であるために数モルの結晶水 (あるいは水酸基) を含有している。この結晶水あるいは水酸基とNO<sub>x</sub>との反応、または結晶構造中に存在する層状間の空位にNO<sub>x</sub>を閉じ込めて、NO<sub>x</sub>処理できるものとして研究した。さらに粘土物質は550程度に加熱処理すると結晶構造中に存在する水酸基などが揮発して多孔質非晶質体になる。これは竹炭や備長炭と同様に非表面積が大きくNO<sub>x</sub>との反応が高い物質が出来るものと思われる。従って粘土の60 乾燥と550 加熱の試料を用いて、NO<sub>x</sub>の吸着特性を検討する。実験に使用する粘土物質は、採掘量の比較的多い蛙目粘土と木節粘土を用いた。

### 2. 実験方法

木節と蛙目粘土の結晶構造などの基本的な性質を調べるため、X線回折装置 (XRD, リガク、RINT - 2000) で結晶相の同定を行い、元素分析はエネルギー分散型X線分光器 (EDS、キーエンス(株)、VE - 7800) を用いて組成成分を行った。XRDの結果は、木節粘土では、ハロイサイト、微斜長石と石英が主体で、蛙目粘土では、カオリナイト、微斜長石と石英が主体で、それぞれが確認できた粘土質の加熱における重量と結晶相の変化を見るために、示差熱重量分析装置 (TG-DTA、リガク、Thermo plus TG8120) を使用した。アルミナ乳鉢を用いて、木節と蛙目粘土を粉末状にして、その一部をTG-DTAで1,000 まで加熱して、TG-DTA曲線から粘土物質の減量がなくなった時点の温度を粘土の加熱処理温度と決定した。即ち木節と蛙目粘土の60 乾燥したものと550、2時間加熱保持させたものをNO<sub>x</sub>吸着実験に使用した。これらの試料をテドラーバッグ10 に試料5gを入れたものとブランク測定するために試料を入れないものを用意してNO<sub>x</sub>ガス (496ppm) [N<sub>2</sub>+NOを混合ガスとし、これに10%酸素を混合した]を一定量で反応させNO<sub>x</sub>ガスを吸着させた。NO<sub>x</sub>ガスの反応時間は3時間ごとに行なった。吸着後のNO<sub>x</sub>ガスは、NO<sub>x</sub>ガス分析装置 (堀場製作所、CLA - 510SS)

キーワード 木節粘土 蛙目粘土 窒素酸化物 リサイクル

連絡先 岡田 繁 〒154-8515 東京都世田谷区世田谷 4-28-1 国土館大学工学部 Tel 03-5481-3292 E-mail:sokada@kokushikan.ac.jp

でNO<sub>x</sub>の吸着を分析して濃度変化を調べた。さらに吸着後の試料は赤外吸収スペクトル装置 (FT/IR、日本分光株、FT/IR460plus) とXRDから結晶構造の変化を検討した。NO<sub>x</sub>吸着後の各試料とも純水で処理して、水溶液の変化とリサイクル性について検討した。その場合のpHの変化と水溶液中に存在する物質を調べた。

### 3. 実験結果と考察

使用した粘土物質と加熱処理した粘土物質の比表面積の結果を表1に示す。これから蛙目粘土より木節粘土の方が比表面積の大きい粘土であることが理解できる。図1は粘土物質のNO<sub>x</sub>吸着実験で得られたNO<sub>x</sub>吸着率をグラフで表したものである。これから60 乾燥と550 加熱の両方ともNO<sub>x</sub>吸着率は木節粘土のほうが高いことが分かる。60 乾燥の試料のほうで蛙目粘土は18時間で吸着が停止し、木節粘土は21時間で吸着が終了した。これより木節粘土の方が吸着率は高いことが理解できる。この吸着量の違いは結晶構造中に存在している水酸基の相違と思われる。

そして両方の粘土とも60 乾燥したものより、550 加熱したものの方が吸着率は高い。これはNO<sub>x</sub>が結晶構造中の空位同じ程度閉じ込められたものと推察できる。

加熱処理した木節粘土のNO<sub>x</sub>吸着した場合のFT-IRパターンを測定した結果、吸着前の粘土物質には現れなかった1384cm<sup>-1</sup>付近のNO<sub>2</sub>基に帰属するピークが同定できた。これからNO<sub>x</sub>が過熱した粘土に付着していることが理解できる。NO<sub>x</sub>を吸着させた粘土をリサイクルの観点から純水処理の実験を行った。その結果、吸着後の試料は吸着前の試料よりもpH値が小さくなっている。これは60 乾燥、550 加熱の粘土にNO<sub>x</sub>が吸着しても純水でNO<sub>x</sub>処理が可能である。また、リサイクル実験として、それぞれの試料を水洗、乾燥した後NO<sub>x</sub>吸着を行ったが再度NO<sub>x</sub>と反応することが判った。以上のことから使用した粘土物質は無害化かつ水洗によるリサイクルが可能であることが実験的に確かめられた。

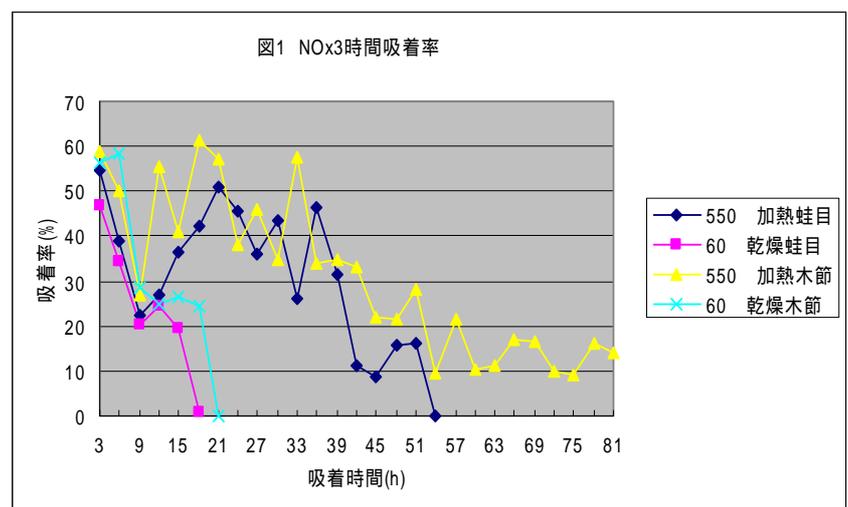
### 4. まとめ

木節と蛙目粘土の60 乾燥と550 加熱2時間保持で得た試料はNO<sub>x</sub>ガスを吸着することが判った。NO<sub>x</sub>吸着後の木節と蛙目粘土は、純水で洗浄した場合に亜硝酸や、硝酸として処理ができ、リサイクルが可能であることが確かめられた。この事実から、木節と蛙目粘土は無害化の天然物として、NO<sub>x</sub>の吸着剤として有望視されることが考えられる。

表1 比表面積の分析結果

使用試料	比表面積
蛙目粘土 60 乾燥	34.7
蛙目粘土 550 加熱 2h 保持	22.2
木節粘土 60 乾燥	76.3
木節粘土 550 加熱 2h 保持	54.2

図1 NO<sub>x</sub>3時間吸着率



### 参考文献

- 1) 橋本和仁、藤島 昭、“ 光活性酸化チタンをコートしたセラミックス：抗菌、防汚機構の付与 ” ニューセラミックス、9 (1996) 55-61 .
- 2) 鎌本喜代美 岡田 繁 他、国土館大学理工学研究所報告、Vol.17,[3] (2005) 44-48